

Полученные кремнийсодержащие продукты могут быть использованы в составе прессмасс для изготовления плитных материалов различного назначения.

1. Покровская Е. Н., Котенова И. В. Гидрофобизация древесных материалов фосфор- и кремнийорганическими соединениями // Строительные материалы. – 2003. – № 5. – С. 40 – 41.
2. Сергеева В. Н., Телышева Г. М., Панкова Р. Е., Лебедева Г. Н. Кремнийорганические производные лигнина. I. Модификация лигнина органозамещенными хлорсиланами // Химия древесины. – 1977. – №1. – С. 83 – 86.
3. Телышева Г. М., Панкова Р. Е., Сергеева В. Н. Кремнийорганические производные лигнина. II. Взаимодействие лигнина с метилвинилдихлорсиланом // Химия древесины. – 1986. – №4. – С. 73 – 78.
4. Schneider M. H., Brebner K. J. Wood – polymer combinations. The chemical modification of wood by alkoxysilane coupling agents // Wood Sci. and Technol. – 1985. – Vol. 19, N 1. – P. 67 – 73.
5. Сергеева В. Н., Иванов А. А., Панкова Р. Е., Телышева Г. М. Кремнийорганические производные лигнина. 5. Исследование механизма силилирования гексаметилдисилазаном мономерных соединений фенольного типа и лигнина // Химия древесины. – 1979. – №2. – С. 29 – 34.
6. Brebner K. J., Schneider M. H. Wood– polymer combinations. Boudling of alkoxysilane coupling agents to wood // Wood Sci. and Technol. – 1985. – Vol. 19, N 1. – P. 75 – 81.
7. Комарова Н.Г., Новикова О.В., Чернов М. П. Силилирование лигноцеллюлозных материалов // Ползуновский вестник. – 2006.— Вып. 2. — Ч. 1. — С.136-141.
8. Комарова Н.Г., Ширяев Д.В. Изучение процесса модифицирования коры березы кремнийорганическими соединениями // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 285-289.
9. Комарова Н.Г., Гордеева Е.С. Изучение процесса силилирования древесины березы // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С.295-298.
10. Комарова Н.Г., Забродина И.В. Модифицирование промышленных отходов древесины сосны дихлордиметилсиланом // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 304-307.

СИНТЕЗ ϵ -АМИНОКАПРОНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Коньшин В.В., канд. хим. наук, Ермоленко В.Н., Ефрюшин Д.Д.

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

656038, Российская Федерация, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, 46

E-mail: v-konshin@mail.ru

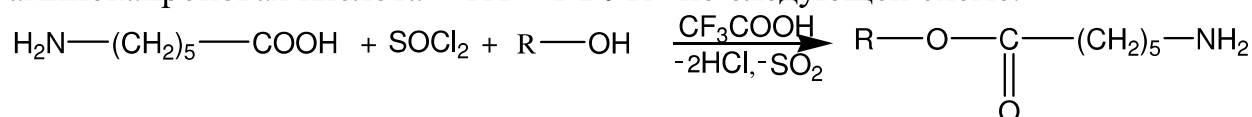
Сложные эфиры ϵ -аминокапроновой кислоты (ϵ -АКК) (например, с глицерином) широко применяются в качестве компонента мазей для смягчения кожи, а также замедляют распад лекарственной субстанции. Кроме биологических аспектов применения некоторые соединения ϵ -АКК (в частности, полифторалкиловые сложные эфиры) могут использоваться как модификаторы поли- ϵ -капроамида, применяемого в производстве литевых компози-

ций, текстильной и кордной нитей, шовного хирургического материала. В связи с этим, актуальной задачей является разработка методов целенаправленного синтеза сложных эфиров ϵ -АКК с различными гидроксилсодержащими соединениями [1].

В качестве перспективного с данной точки зрения гидроксилсодержащего соединения может выступать целлюлоза. Несмотря на то, что способы получения сложных эфиров целлюлозы известны довольно давно, их получение сопряжено рядом трудностей (многостадийность, использование большого числа реагентов в процессе производства и т.д.), что свидетельствует о необходимости разработки более эффективных способов их получения [2].

Ранее проведенные нами исследования свидетельствуют о возможности синтеза разнообразных сложных эфиров целлюлозы из целлюлозосодержащего материала. В качестве целлюлозосодержащего материала может быть использована целлюлоза, а также проэкстрагированная и предгидролизованная древесина лиственных и хвойных пород (лигно-целлюлозный материал – ЛЦМ) [3-5].

Ацилирование целлюлозы и ЛЦМ проведено системой: « ϵ -аминокапроновая кислота – ТХ – ТФУК» по следующей схеме:



R-целлюлоза или ЛЦМ

В качестве осадителя был использован ацетон, так как при использовании других сред (в частности воды и этилового спирта) наблюдалось частичное растворение полученного продукта.

Как показали результаты химического анализа, при ацилировании ЛЦМ получаются ϵ -аминокапролаты целлюлозы с содержанием остаточного лигнина 4-7%.

С целью определения кинетических закономерностей реакции ацилирования проводили расчет констант скоростей реакции. Реакция ацилирования данной системой начинается в гетерогенной среде, а также проходит на поверхности макромолекул целлюлозы и, следовательно, является топохимической, поэтому обработку кинетических данных проводили по уравнению Ерофеева-Колмогорова [6]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \times \ln \tau,$$

где α – степень превращения гидроксильных групп в сложноэфирные; k – эмпирический коэффициент, сопоставляемый с константой скорости реакции; n – эмпирический коэффициент, учитывающий число элементарных стадий при превращении зародыша в активно растущее ядро и число направлений, в которых растут ядра; τ – время синтеза.

Степень превращения рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_3}{C_{3\text{max}}},$$

где СЗ – степень замещения по ε-АКК в ε-аминокапронатах целлюлозы в момент времени τ; СЗ_{max} – максимальная степень замещения ОН-групп целлюлозы равная 3,00.

В данных условиях реакции наблюдаются линейные зависимости между $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ и $\ln \tau$ (рисунки 2 и 3), на основании которых определяли константу скорости и $\ln K$ с применением метода Саковича по уравнению:

$$K = n \cdot k^{1/n},$$

где n и k – эмпирические коэффициенты уравнения Ерофеева-Колмогорова; K – константа скорости реакции, с⁻¹.

Термодинамические параметры реакции ацилирования вычисляли на основании уравнения Эйринга при построении графика в координатах

$$\ln \frac{K\hbar}{Tk_b} \text{ от } 1/T.$$

$$\ln \frac{K\hbar}{Tk_b} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T},$$

где K – константа скорости, с⁻¹; \hbar – постоянная Планка, $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; T – температура, К; k_b – постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; ΔS^\ddagger – энтропия активации, Дж/(моль·К); R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К); ΔH^\ddagger – энтальпия активации, кДж/моль.

Для полученных сложных эфиров целлюлозы (ε-аминокапроноватов целлюлозы) выявлен экстремальный характер зависимости степени превращения от температуры синтеза. На рисунке 1 на примере ацилирования ЛЦМ приведены результаты определения степени превращения ацилированного ЛЦМ в расчете на воздушно-сухое сырье (в.с.с.).

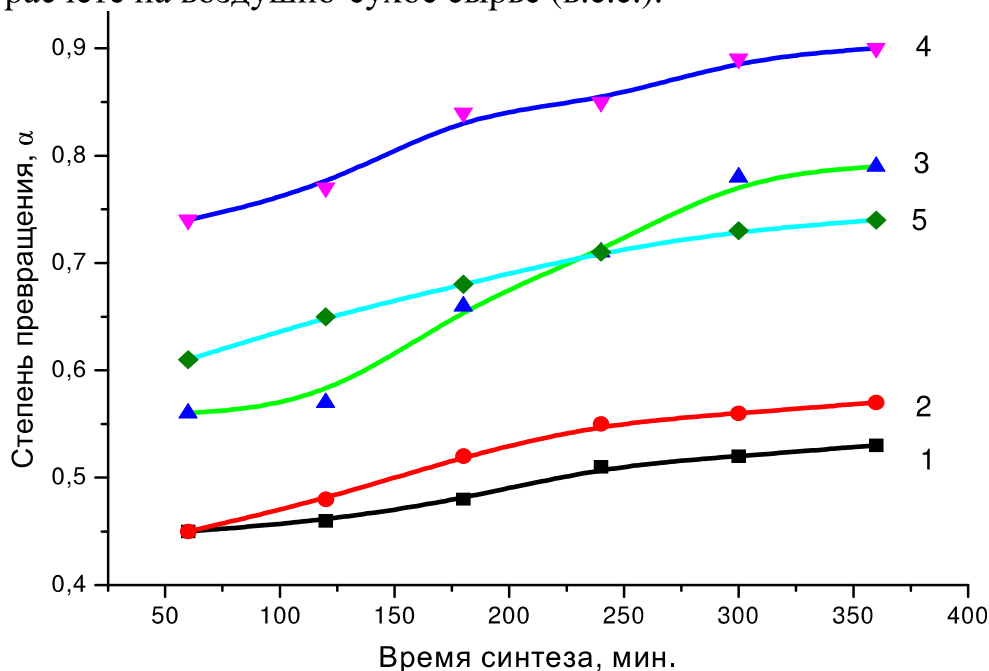


Рис. 1 – Зависимость степени превращения от продолжительности и температуры реакции ацилирования ЛЦМ ε-аминокапроновой кислотой:
1 – 30 °C; 2 – 35 °C; 3 – 40 °C; 4 – 45 °C; 5 – 50 °C

Из полученных данных следует, что степень превращения возрастает с увеличением температуры синтеза от 30 до 45 °С. Снижение степени превращения при 50 °С может быть связано с разрушением ацилирующего агента, а также с термодеструкцией получаемых сложных эфиров целлюлозы.

На рисунках 2 и 3 представлены результаты обработки экспериментальных данных реакции ацилирования целлюлозы и ЛЦМ по уравнению Ерофеева-Колмогорова.

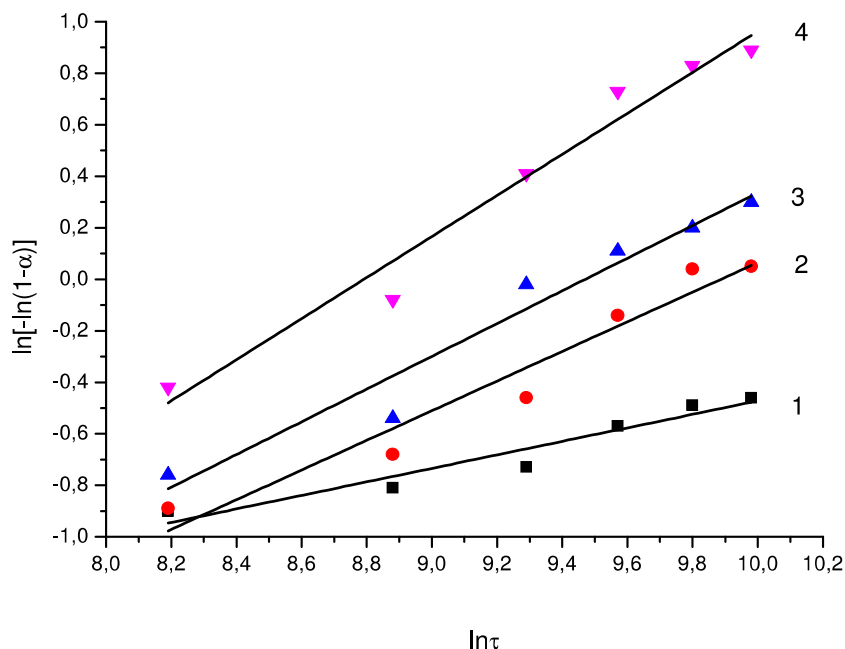


Рис. 2 – Кинетические анаморфозы реакции ацилирования целлюлозы ε -аминокапроновой кислотой: 1 – при 30°C; 2 – при 35°C; 3 – при 40°C; 4 – при 45°C

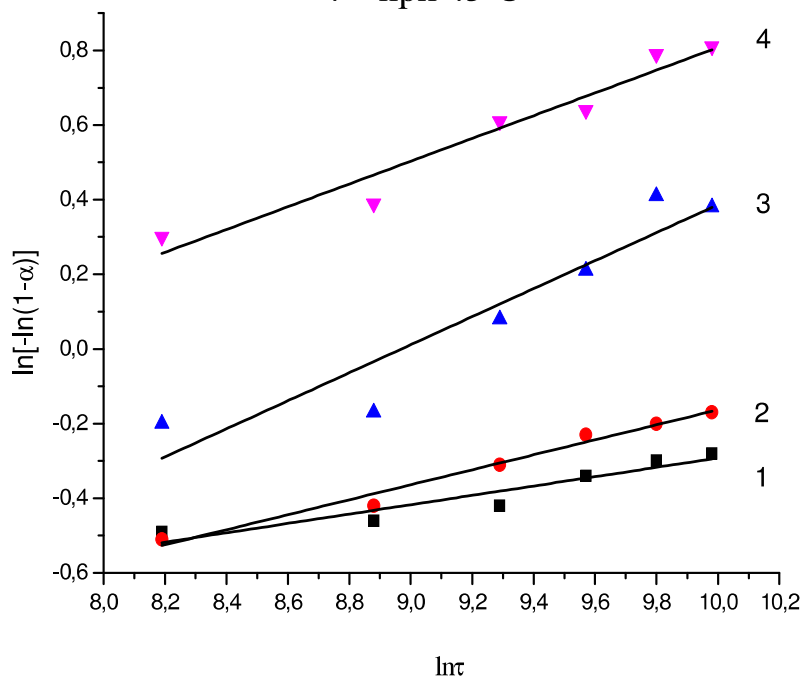


Рис. 3 – Кинетические анаморфозы реакции ацилирования ЛЦМ ε -аминокапроновой кислотой: 1 – при 30°C; 2 – при 35°C; 3 – при 40°C; 4 – при 45°C

Рассчитанные константы скоростей реакции ацилирования целлюлозы и ЛЦМ по методу Саковича приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения констант скоростей реакции ацилирования целлюлозосодержащего сырья смесью «ε-аминокапроновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота»

Целлюлозосодержащее сырьё	Константа скорости реакции ацилирования, 10^4 с^{-1}			
	30	35	40	45
целлюлоза	0,017	0,26	0,4	1,2
ЛЦМ	0,0007	0,03	1,8	8,8

Термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования целлюлозосодержащих материалов смесью «ε-АКК – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические параметры активированного комплекса реакции ацилирования целлюлозосодержащих материалов смесью «ε-АКК – тионилхлорид – трифторуксусная кислота»

Целлюлозосодержащее сырьё	Энтальпия активации (ΔH^\ddagger), кДж/моль	Энтропия активации (ΔS^\ddagger), Дж/(моль·К)	Свободная энергия активации (ΔG^\ddagger), кДж/моль
целлюлоза	172,01	218	104,20
ЛЦМ	607,31	1612	101,70

Исходя из данных таблицы 2, следует, природа целлюлозосодержащего сырья не оказывает существенного влияния на свободную энергию активации, т.к. значение ΔG^\ddagger в случае ацилирования целлюлозы и ЛЦМ примерно одинаковое. Положительные значения величин ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger свидетельствуют о быстром достижении переходного состояния активированного комплекса. Относительно низкие значения термодинамических параметров при ацилировании непосредственно целлюлозы, свидетельствуют, о более плотной упаковке и развитой надмолекулярной структуре целлюлозы по сравнению с ЛЦМ.

Синтезированные сложные эфиры целлюлозы с ε-АКК представляют собой волокнистые или пленкообразные материалы (в зависимости от степени замещения), хорошо растворимые в воде и этиловом спирте. Анализ плёнок ε-аминокапроната целлюлозы методом ИК-спектроскопии показал наличие интенсивной полосы в области примерно 3433 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связей N–H в СЭЦ и связей O–H в целлюлозе. Полосы поглощения в области 1715 см^{-1} , соответствует валентным колебаниям

карбонильной группы в сложных эфирах целлюлозы. Поглощение в области 2800–2900 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей С–Н в ацильном радикале ϵ -аминокапроноват целлюлозы.

В спектре ЯМР ¹³С полученных сложных эфиров целлюлозы зарегистрированы четкие сигналы в области δ =20–180 м.д. Спектр ϵ -аминокапроната целлюлозы состоит из трех областей: область ядер ¹³С метиленовых групп (δ =20–44 м.д.), область ядер углерода пиранозного кольца (δ =58–110 м.д.) и область ядер ¹³С карбонильных групп сложного эфира (δ =170–178 м.д.). В спектре ЯМР ¹³С ϵ -аминокапроната целлюлозы, полученного ацилированием ЛЦМ зарегистрированы аналогичные сигналы, при этом интенсивность сигналов в области δ =20–44 м.д. и δ =170–178 м.д. значительно ниже, что связано с более низкой степенью замещения.

Таким образом, путём обработки целлюлозосодержащего сырья смесью « ϵ -аминокапроновая кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота», получены сложные эфиры целлюлозы с ϵ -аминокапроновой кислотой.

1. Косенкова С.А. Исследование закономерностей каталитических реакций ϵ -капролактама со спиртами. Диссертация канд. хим. наук, Волгоград, 2007.

2. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. – 624 с.

3. Пат. № 2186784 Российская Федерация. Способ получения сложного эфира целлюлозы / Шабалин В.Г., Чемерис М.М., Чемерис Н.А., Гузеев Н.Ю., Саньков Р.В., Коньшин В.В., Опубликовано: 10.08.2002. Бюл. № 22.

4. Пат. № 2282635 Российская Федерация. Способ получения сложного эфира целлюлозы с аминоксусной кислотой / Ермоленко В.Н., Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис М.М. Опубликовано: 27.08.2006. Бюл. № 24.

5. Князева Н.В., Коньшин В.В., Чемерис Н.А., Чемерис М.М. Изучение условий синтеза сложных эфиров целлюлозы с алифатическими оксикислотами из древесины осины // Журнал прикладной химии. С.-Петербург: «Наука» РАН, 2008. т. 81. – Вып. 6. – С. 1047–1049.

6. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия. – 1974. – 220 с.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Протопопов А.В., канд. хим. наук, Клевцова М.В.

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

*656038, Российская Федерация, Алтайский край, г.Барнаул, пр. Ленина, 46
E-mail: vadandral@mail.ru*

В настоящее время исследование новых методов синтеза сложных эфиров целлюлозы с различными карбоновыми кислотами непосредственно из древесной массы представляет актуальную задачу как одно из направлений переработки отходов лесоперерабатывающей промышленности. Наиболее исследованными в настоящее время представителями сложных эфиров